

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 826 764 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
04.03.1998 Patentblatt 1998/10

(51) Int. Cl.⁶: **C11B 9/00, A61K 7/46**

(21) Anmeldenummer: **97114337.5**

(22) Anmeldetag: **20.08.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

(30) Priorität: **03.09.1996 DE 19635655**

(71) Anmelder: **HAARMANN & REIMER GMBH
D-37601 Holzminden (DE)**

(72) Erfinder:
• **Sonnenberg, Steffen, Dr.
37603 Holzminden (DE)**

• **Wörner, Peter
37603 Holzminden (DE)**
• **Harder, Ulrich, Dr.
37603 Holzminden (DE)**

(74) Vertreter:
**Petrovicki, Wolfgang, Dr. et al
Bayer AG
Konzernbereich RP
Patente und Lizenzen
51368 Leverkusen (DE)**

(54) **Verwendung substituierter 2-Acetylbenzofurane als Riechstoffe**

(57) Bestimmte 2-Carbonylbenzofurane und 2-Carbonyl-2,3-dihydrobenzofurane sind ausgezeichnete Riechstoffe.

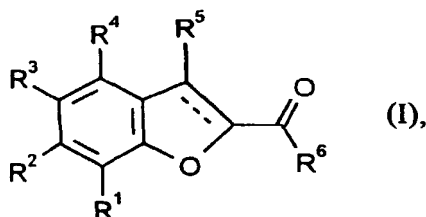
EP 0 826 764 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft substituierte 2-Carbonylbenzofurane und substituierte 2-Carbonyl-2,3-dihydrobenzofurane als Riechstoffe.

Durch die im allgemeinen nicht ausreichende Verfügbarkeit natürlicher Riechstoffkomponenten, die sich ständig erweiternden und verändernden parfümistischen Ansprüche und den Verlust gängiger Riechstoffe wegen toxikologischer, ökologischer und ökonomischer Bedenken besteht weiterhin ein Bedarf an Verbindungen mit wertvollen Riechstoffeigenschaften.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Verbindungen der Formel



worin die gepunktete Linie eine vorhandene oder nicht vorhandene Bindung und

R^1 bis R^4 voneinander unabhängig Wasserstoff, C_1 - C_3 -Alkyl oder C_1 - C_3 -Alkoxy

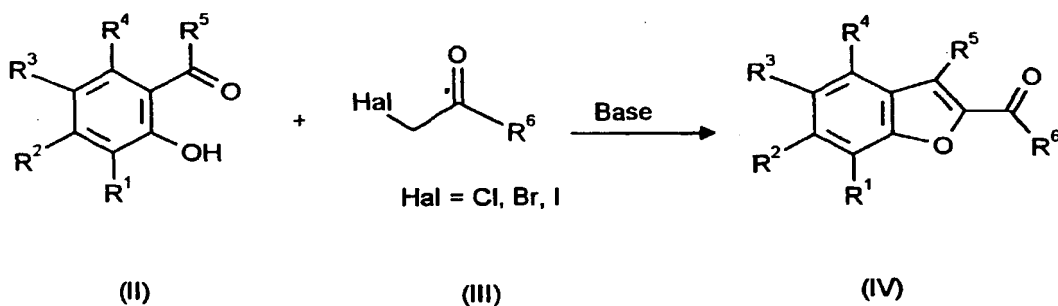
und

R^5 und R^6 voneinander unabhängig Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_2 - C_4 -Alkenyl bedeuten

als Riechstoffe.

Zahlreiche 2-Carbonylbenzofurane sind u.a. für ihre Verwendung als Zwischenprodukte bei der Herstellung von pharmazeutischen Produkten (z.B. US 4 006 234; DE-OS 2 307 535; US 3 513 239, Zusammenfassung: M. Gill Tetrahedron 40 (1984), 621) erwähnt worden. Zwar wurde für 2-Formylbenzofuran und 2-Acetylbenzofuran die Verwendung als Geschmacksstoff in löslichem Kaffee beschrieben, doch wurde der Wert dieser Verbindungen als Riechstoffe mit zahlreichen geruchlichen Facetten und ihre Eigenschaften in Kompositionen nicht erkannt.

Die Verbindungen (I) sind entweder bekannt oder können analog bekannten Verfahren hergestellt werden. So lassen sich beispielsweise die 2-Carbonylbenzofurane (IV) nach folgendem Schema herstellen:



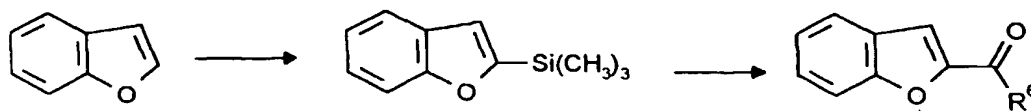
Durch die Umsetzung von Hydroxypropiophenon (II) mit Chloraceton (III) unter Verwendung von Kaliumhydroxid in Ethanol erhält man durch Stroemer-Schaefer-Kondensation 2-Acetyl-3-ethylbenzofuran (IVj, $R^1 - R^4 = H$, $R^5 = C_2H_5$, $R^6 = CH_3$) in einer Ausbeute von etwa 80 % (BE-PS 553 621; (Chem. Abs 53, 22016)).

Nach Chem. Ber. 115 (1982), 1247 ergibt sich mit Hydroxyacetophenon (II) und Kaliumcarbonat als Base entsprechend 2-Acetyl-3-methylbenzofuran (IVg, $R^1 - R^4 = H$, $R^5 - R^6 = CH_3$) in einer Ausbeute von etwa 28 %.

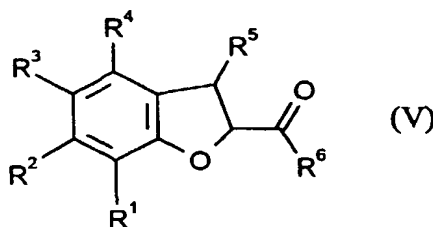
Durch die zusätzliche Verwendung von Kronenethern als Phasentransferkatalysatoren entstehen in Ausbeuten von

etwa 53 % ähnliche 2-Carbonylbenzofurane (R.B. Gammill und S.A. Nash, J. Org. Chem. 51 (1985), 3116).

Eine weitere Methode zur Darstellung der 2-Carbonylbenzofurane (IV) ist die schonende Acylierung von 2-(Trimethylsilyl)benzofuranverbindungen ausgehend von den entsprechenden Benzofuranderivaten nach M. Gill in Tetrahedron 40 (1984), 621.



Die 2-Carbonyl-2,3-dihydrobenzofurane der Formel



lassen sich durch Reduktion aus den oben genannten 2-Carbonylbenzofuranen (IV), beispielsweise durch Hydrierung in Ethanol mittels Wasserstoff in Gegenwart eines Pd-Katalysators und anschließende Oxidation mit Pyridiniumchlorochromat in Dichlormethan, herstellen.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen (I) besitzen interessante Riechstoffeigenschaften:

Sie besitzen neben einer allgemein blumigen Note eine Vielzahl von geruchlichen Facetten. In folgenden werden einige der geruchlichen Eigenschaften beschrieben:

Beim 2-Formylbenzofuran ist neben der tonka- und mandelartigen Note auch eine sehr zimtige und anthranilatige Note vorhanden, die in Kompositionen eine deutliche Strahlung erzeugt.

Beim 2-Acetylbenzofuran ist neben dem gewöhnlichen mandeligen und blumigen Geruch auch eine feine anthranilatige und cumarinige Note vorhanden, die in Kompositionen durch ihre Fülle und Weichheit eine hervorragende Harmonisierung bewirkt.

Weiterhin kann 2-Acetylbenzofuran als Nuanceur in Kombination mit verschiedenen Moschusriechstoffen eine Nitromoschusnote bewirken.

Die 2-Carbonyl-2,3-dihydrobenzofurane sind im allgemeinen betreffend ihre geruchlichen Eigenschaften den verwendeten 2-Carbonylbenzofuranen ähnlich. Dennoch haben die 2-Carbonyl-2,3-dihydrobenzofurane weitere Noten: So ist z.B. beim 2-Acetyl-2,3-dihydrobenzofuran zusätzlich ein grüner, melonenhafter und hellblumiger Geruch vorhanden.

Das 2-Acetyl-2,3-dihydro-3-methylbenzofuran hat einen Geruch nach Maiglöckchen und besitzt eine hohe Diffusion, die in Kompositionen einen großen Impact erzeugt.

Weiterhin wurde gefunden, daß die Verbindungen (I) eine sehr hohe Ergiebigkeit und Diffusion besitzen, die auch in kleinen Mengen einen deutlichen Effekt in einer Komposition erzeugen.

Die Verbindungen (I) zeichnen sich durch eine hohe Stabilität gegenüber den verschiedensten sauren, neutralen und alkalischen Medien aus. So kann z.B. eine Lösung der Verbindungen (I) in Toluol in Salzsäure oder in Natronlauge auch bei höheren Temperaturen weitestgehend unbeschadet gerührt werden.

Wegen der vergleichsweise guten Stabilität der Verbindungen (I) können andere bekannte Riechstoffe mit gleichen Geruch, aber mit einer geringen Stabilität ersetzt werden.

So ist z.B. 2-Acetyl-3-methylbenzofuran, wegen des starken anthranilatigen Geruches, ein getuschlich und farblich stabiler Ersatz für den Riechstoff Anthranilsäuremethylester.

Die in den Beispielen in den Tabellen 1 und 2 dargestellten Übersichten zeigen einige der olfaktorischen Eigenschaften der erfindungsgemäß zu verwendenden 2-Carbonylbenzofurane und 2-Carbonyl-2,3-dihydrobenzofurane.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen (I) lassen sich gut mit anderen Riechstoffen in verschiedenen, unterschiedlichen Mengenverhältnissen zu neuartigen, interessanten Riechstoffkompositionen kombinieren, wobei die Menge 0,01 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die ganze Komposition, beträgt.

Außer in der Feinparfümerie können derartige Kompositionen zur Parfümierung von Kosmetika wie Cremes, Lotionen

nen, Aerosolen, Toilettenseifen, Haushaltsprodukten, wie Reinigungs- und Waschmitteln, Weichspülern, Desinfektionsmitteln und Textilbehandlungsmitteln dienen, wobei die Menge der Riechstoffkompositionen 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das ganze Produkt, beträgt.

Die Prozentangaben der nachfolgenden Beispielen beziehen sich jeweils auf das Gewicht.

Beispiele

Beispiel 1

Ein Gemisch von 250 g (1,66 Mol) 2-Hydroxy-4-methylacetophenon, 460 g (3,3 Mol) Kaliumcarbonat und 44 g (0,16 Mol) Kronenether 18-K-6 in 1 200 ml Toluol und 1 200 ml Wasser wurde unter kontinuierlicher Zugabe von 170 g (1,8 Mol) Chloraceton drei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dann ließ man auf Raumtemperatur abkühlen, trennte die Phasen und wusch die organische Phase zweimal mit je 200 ml Natronlauge und mit 200 ml Wasser. Anschließend wurde das Toluol unter vermindertem Druck abdestilliert und der erhaltene Rückstand in einem Dünnschichtverdampfer im Vakuum destilliert. Das Destillat wurde abschließend aus Ethanol umkristallisiert.

Man erhielt 131 g 2-Acetyl-3,5-dimethylbenzofuran (Kp. 92-96°C/ 0,2 mbar, Sp. 66,3-66,5°C)

Beispiel 2

2-Trimethylsilylbenzofuran aus Benzofuran: Zu einer Lösung von 100 g (0,85 Mol) Benzofuran in 1100 ml Tetrahydrofuran wurden 680 ml (1,1 Mol) n-Butyllithium (1,6 molar) bei -75°C zugetropft und zwei weitere Stunden nachgerührt. Dann gab man 138 g (1,3 Mol) vorgekühltes Trimethylchlorsilan in 200 ml Tetrahydrofuran hinzu, rührte zwei Stunden bei -75°C und ließ in weiteren 16 Stunden auf Raumtemperatur aufwärmen. Anschließend wurde mit 2000 ml Hexan verdünnt und nach einer Filtration das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert.

Man erhielt 168 g 2-Trimethylsilylbenzofuran mit einer Reinheit von >95 %, welches direkt weiter umgesetzt wurde.

Acylierung von 2-Trimethylsilylbenzofuran zu 2-Isobutyrylbenzofuran: Zu einer Lösung von 40 g (0,21 Mol) 2-Trimethylsilylbenzofuran und 25 g (0,23 Mol) Isobuttersäurechlorid in 250 ml Dichlormethan wurden bei -78°C 52,4 g (0,28 Mol) Titan-tetrachlorid zugegeben. Nach 15 Minuten unterbrach man die Reaktion durch die Zugabe von 800 ml Wasser und wärmte auf Raumtemperatur auf. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend mit 1000 ml Wasser verdünnt und dreimal mit je 300 ml Ether extrahiert. Nach Trocknen, Filtration und Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand destilliert. Zur weiteren Reinigung unterwarf man das Destillat einer Säulenchromatographie oder kristallisierte es aus Ethanol um.

Man erhielt 30 g 2-Isobutyrylbenzofuran (Kp. 89 bis 92°C/1 mbar).

Tabelle 1

2-Carbonylbenzofuran								
Verbindung IV	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Kp [°C/mbar]	Geruchsbeschreibung
							Fp [°C]	
a	H	H	H	H	H	H	94-98/4 ----- -	anthranilatig süß, Tonka Mandel, zimtig
b	H	H	H	H	H	CH ₃	98-103/2 ----- 72,4-73,1	anthranilatig Orangenblüte, Jasmin, Tonka, Ylang, süß
c	H	H	H	H	H	C ₂ H ₅	89-93/2,5 ----- 49,4-50,0	blumig, Jasmin, anthranila- tig, pilzig, Anis
d	H	H	H	H	H	C(CH ₃) ₃	96-98/1,3 ----- -	süß Mandel, Honig, Anis, holzlig, warm
e	OCH ₃	H	H	H	H	CH ₃	121-126/2 ----- 93,7-93,8	anthranilatig, Cumarin, süß, ledrig, Honig
f	H	H	H	H	H	CH=CH-CH ₃	113-121/1 ----- 57,5-58,4	Cumarin, Lacton, fruchtig, blumig
g	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	82-86/0,2 ----- 37,2-38,3	anthranilatig, Blüte, süß Tonka, Jasmin
h	H	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	92-96/0,2 ----- 66,2-66,5	Orangenblüte, süß, Tonka, anthranilatig
i	H	H	H	H	CH ₃	C ₂ H ₅	93-96/0,2 ----- 87,8-87,9	süß, blumig, anthranilatig, Tonka
j	H	H	H	H	C ₂ H ₅	CH ₃	88-90/1 ----- 35,5-35,7	Heliotrop, süß, Ylang, ero- gen, Moschus, Blüte
k	H	H	H	H	H	C ₃ H ₇	111-116/1 ----- 63,3-63,8	blumig, fruchtig, Mandel, süß, Anis
l	H	H	H	H	H	CH(CH ₃) ₂	89-92/1 ----- -	fruchtig, Nuß, Cumarin, süß

Beispiel 3

10 g (0,06 Mol) 2-Acetyl-3-methylbenzofuran werden in 200 ml Ethanol gelöst und unter Zusatz von 5 % Pd/C (5 %ig) bei 20 bar und 50°C bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme hydriert. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wird das Ethanol im Vakuum entfernt.

Anschließend wird der Rückstand in 20 ml Dichlormethan gelöst und bei 25°C zu einer gerührten Suspension von 29,2 g (0,14 Mol) Pyridiniumchlorochromat in 100 ml Dichlormethan gegeben. Nach einer Stunde unterbricht man die Reaktion durch die Zugabe von 500 ml Ether und filtriert das Reaktionsgemisch ab. Das Filtrat wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand im Vakuum destilliert. Zur weiteren Reinigung wird das Produkt einer Säulen-

Man erhielt 4,1 g 2-Acetyl-2,3-dihydro-3-methylbenzofuran (Kp. 70 bis 74°C/0,23 mbar)

Tabelle 2

2-Carbonyl-2,3-dihydrobenzofurane								
Verbindung V	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Kp [°C/mbar]	Geruchsbeschreibung
a	H	H	H	H	H	CH ₃	70-74/0,23	frisch, blumig, Melone, grün, Orangenblüte
b	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	80-90/0,2	frisch, blumig, Maiglöckchen, anthranilatig

Die nachfolgenden Kompositionen, Anwendungsbeispiele 1 bis 4, eignen sich vorzugsweise zur Feinparfümierung von Kosmetika wie Cremes, Lotionen, Aerosolen und Toilettenseifen.

Anwendungsbeispiele

Der Verwendungszweck und die parfümistischen Wirkungen der Verbindungen werden nachfolgend an einigen Beispielen demonstriert.

Anwendungsbeispiel 1

Name	Gew.-Teile
Linalylacetat	70
Citronenöl	50
Citronenöl Formosa/Java	3
Lavandinöl 30/32 % Abrialis	70
Hydroxycitronellal	30
Geranium Identöl (Typ Afrik.)	50
Geraniol 70	30
Benzylacetat	15
α -Hexylzimtaldehyd	15
Ylang Ylangöl II	10
Benzylsalicylat	100
Isoamylsalicylat	100
Anethol	2
Anisalkohol	35
Anisaldehyd	25
Ethylvanillin (10 % in DEP)	5
Cumarin	30
Vetiveröl Bourbon	10
Patchoulyöl	25
Sandel H&R	40
Mousse C Abs. Verit. (50 % in TEC)	15
Tonalid	20
Galaxolid (50 % in DEP)	40
Dipropylenglykol	190
2-Propionyl-3-methylbenzofuran	20
Summe	1000

Der Einsatz von 2-Propionyl-3-methylbenzofuran erzeugt bei dieser maskulinen Fougèrenote markante blasamische Facetten. Weiterhin wird der Impact bei diesem Brut Typ deutlich gesteigert.

DEP = Diethylphthalat

TEC = Triethylcitrat

Anwendungsbeispiel 2	
Name	Gew.-Teile
Styrolylacetat	4
Dihydromyrcenol	4
Citronenöl	20
γ -Undecalacton	2
Linalool	10
Phenylethylalkohol	8
Citronellol	6
Benzylacetat	15
Hedion	20
α -Hexylzimtaldehyd	100
Jasminbase # 151	25
Ylangbase # 10372MT	18
Isoraldein 70	50
Eugenol	4
Isoeugenol	1
Vanillin	10
Cumarin	10
Oryclon	30
Patchoulyöl	3
Sandel 80	50
Galaxolid (50 % in DEP)	20
Bergamott Identöl	100
Diethylphthalat	465
2-Acetylbenzofuran	25
Summe	1000
In dieser femininen Komposition bewirkt die Verwendung von 2-Acetylbenzofuran eine Steigerung des Volumens, der Diffusion und erhöht die Fixierung. Außerdem wird eine weiche orangenblütenhafte Frische erzeugt, die der Komposition eine wertvolle Note verleiht.	

Anwendungsbeispiel 3

Name	Gew.-Teile
cis-3-Hexenol	5
Phenylacetaldehyd (50 % in DPG)	90
Hydroxycitronellal P	95
Linalool	455
Phenylethylacetat	10
Phenylethylalkohol rein	295
α -Hexylzimtaldehyd	5
α -Amylzimtaldehyd	20
β -Ionon	5
Ethylphenylacetat	5
2-Acetyl-3-methylbenzofuran	15
Summe	1000

In diesem blumigen Akkord erhöht 2-Acetyl-3-methylbenzofuran mit einer orangenblütigen Note deutlich die Strahlung und die Diffusion. Weiterhin beträgt 2-Acetyl-3-methylbenzofuran zur Steigerung der Haftung bei und verleiht der Komposition im Nachgeruch einen konstanten blumigen Eindruck.
DPG = Dipropylenglycol

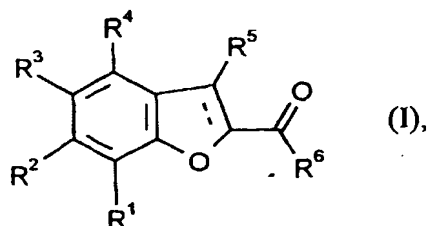
Anwendungsbeispiel 4

Name	Gew.-Teile
Phenylacetaldehyd (50 % in DPG)	20
Lylal	270
Hydroxycitronellal	150
Phenylethylalkohol	60
Citronellol	60
α -Hexylzimtaldehyd	310
Indol	120
2-Acetyl-2,3-dihydrobenzofuran	10
Summe	1000

Die Verwendung von 2-Acetyl-2,3-dihydrobenzofuran fügt dem Duftbild eine frische nerolihafte Note hinzu und verstärkt den natürlichen Charakter dieser Maiglöckchen-Komposition.

Patentansprüche

1. Verwendung von Verbindungen der Formel



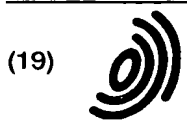
worin die gepunktete Linie eine vorhandene oder nicht vorhandene Bindung und

15 R¹ bis R⁴ voneinander unabhängig Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-Alkoxy und

R⁵ und R⁶ voneinander unabhängig Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₂-C₄-Alkenyl bedeuten,

als Riechstoffe.

- 20
2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die gepunktete Linie eine Bindung bedeutet und R¹ bis R⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₂-Alkyl stehen.
 3. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die gepunktete Linie keine Bindung bedeutet und R¹ bis R⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₂-Alkyl stehen.
 - 25 4. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die gepunktete Linie eine Bindung bedeutet und R¹ bis R⁴ für Wasserstoff und R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₂-Alkyl stehen.
 - 30 5. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die gepunktete Linie keine Bindung bedeutet und R¹ bis R⁴ für Wasserstoff und R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₂-Alkyl stehen.
 6. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die gepunktete Linie eine Bindung bedeutet und R¹ bis R⁴ für Wasserstoff und R⁵ und R⁶ für C₁-C₂-Alkyl stehen.
 - 35 7. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die gepunktete Linie eine Bindung bedeutet und R¹ bis R⁴ für Wasserstoff und R⁵ für C₁-C₂-Alkyl und R⁶ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl stehen.
- 40
- 45
- 50
- 55



(19)

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 826 764 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
19.04.2000 Patentblatt 2000/16

(51) Int. Cl.⁷: **C11B 9/00**, A61K 7/46

(43) Veröffentlichungstag A2:
04.03.1998 Patentblatt 1998/10

(21) Anmeldenummer: **97114337.5**

(22) Anmeldetag: **20.08.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

(30) Priorität: **03.09.1996 DE 19635655**

(71) Anmelder: **HAARMANN & REIMER GMBH
D-37601 Holzminden (DE)**

(72) Erfinder:
• **Sonnenberg, Steffen, Dr.
37603 Holzminden (DE)**

• **Wörner, Peter
37603 Holzminden (DE)**
• **Harder, Ulrich, Dr.
37603 Holzminden (DE)**

(74) Vertreter:
**Petrovicki, Wolfgang, Dr. et al
Bayer AG
Konzernbereich RP
Patente und Lizenzen
51368 Leverkusen (DE)**

(54) **Verwendung substituierter 2-Acetylbenzofurane als Riechstoffe**

(57) Bestimmte 2-Carbonylbenzofurane und 2-Carbonyl-2,3-dihydrobenzofurane sind ausgezeichnete Riechstoffe.

EP 0 826 764 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 11 4337

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
Y	US 3 917 871 A (STOLL MAX ET AL) 4. November 1975 (1975-11-04) * Zusammenfassung *	1-7	C11B9/00 A61K7/46
A	EP 0 041 122 A (HAARMANN & REIMER GMBH) 9. Dezember 1981 (1981-12-09) * das ganze Dokument *	1-7	
Y	WO 95 30667 A (FIRMENICH & CIE ;VIAL CHRISTIAN (CH); BLANC PIERRE ALAIN (CH)) 16. November 1995 (1995-11-16) * Zusammenfassung *	1-7	
Y	FR 2 634 203 A (INST RECH CONTROLES TECHNA) 19. Januar 1990 (1990-01-19) * Zusammenfassung * * Seite 3, Zeile 1 - Seite 4, Zeile 19 *	1-7	
A	GB 1 063 158 A (MERCK AG.) * Seite 1, Zeile 12 - Zeile 26 * * Seite 2, Zeile 17 - Zeile 25 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C11B A61K
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 25. Februar 2000	Prüfer Dauksch, H
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03/82 (P/MC03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 97 11 4337

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

25-02-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3917871 A	04-11-1975	US 4002793 A	11-01-1977
		US 3922366 A	25-11-1975
		US 3943260 A	09-03-1976
		US 3949100 A	06-04-1976
		US 3947603 A	30-03-1976
		US 3978241 A	31-08-1976
		US 3950566 A	13-04-1976
		US 4018910 A	19-04-1977
		US 4000328 A	28-12-1976
		US 3940502 A	24-02-1976
		US 3917872 A	04-11-1975
		US 3900581 A	19-08-1975
		US 4005227 A	25-01-1977
		US 3961095 A	01-06-1976
		US 3900582 A	19-08-1975
		US 4038435 A	26-07-1977
		US 3968264 A	06-07-1976
		US 3924015 A	02-12-1975
		US 3931245 A	06-01-1976
		US 3931246 A	06-01-1976
		US 3931166 A	06-01-1976
		US 3993792 A	23-11-1976
EP 0041122 A	09-12-1981	DE 3017068 A	05-11-1981
		AU 534627 B	09-02-1984
		AU 6898381 A	12-11-1981
		JP 56169621 A	26-12-1981
		US 4407740 A	04-10-1983
WO 9530667 A	16-11-1995	EP 0707575 A	24-04-1996
		US 5679634 A	21-10-1997
FR 2634203 A	19-01-1990	KEINE	
GB 1063158 A		BE 678535 A	28-09-1966
		CH 467077 A	
		DE 1492403 A	04-12-1969
		FR 1482903 A	30-08-1967
		NL 6602929 A	03-10-1966
		US 3448190 A	03-06-1969

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

THIS PAGE BLANK (USPTO)